

## 資料

## 池田湖底層における硫化水素濃度と貧酸素化に伴う水質変化

## Measurement of Hydrogen Sulfide and Deterioration of Water Quality

## Caused by Hypoxia in the Bottom Layer of Lake Ikeda

柴田 英介<sup>1</sup> 笠作 欣一<sup>1</sup> 今岡 慶明  
有西 聡美<sup>1</sup> 本田 佳久 荒川 浩亮

## 1 はじめに

池田湖は、直径約4km、周囲約15kmの九州最大の湖で、最大水深233mは全国4位<sup>1)</sup>、面積10.9km<sup>2</sup>は全国26位<sup>2)</sup>である。この湖は、厳冬には湖水が全層循環するが、暖冬には上層のみの部分循環にとどまり、溶存酸素が底層まで供給されないことが知られている<sup>3),4)</sup>。2018年2月の全層循環以降、2025年2月まで全層循環は確認されず部分循環のみが起っており、その結果、池田湖底層では貧酸素化の進行が継続し、2023年8月の水質調査時には200m層の湖水から初めて硫化水素臭が確認され、その後の調査でも臭気が継続的に確認されている。

湖水中の硫化水素濃度の把握は、底層の物質の動態把握のためにも重要であると考えられるが、湖水中の硫化水素の分析について、水質分析では公定法がなく、また、硫化水素は揮散しやすいため、採水後は直ちに分析を行う必要がある、国内での湖沼の分析事例はほとんどない。

硫化水素の分析方法として、鉱泉分析法指針や悪臭防止法における公定法等があるが、今回、硫化水素を選択的に定性・定量が可能で、過去に分析事例<sup>5)</sup>があり、分析に必要な機器、器具機材が揃っていた特定悪臭物質の測定方法による分析を行い、本県では初となる池田湖の湖水中の硫化水素濃度を把握するとともに、底層の貧酸素化と、それに伴う水質変化について解析を行ったので報告する。

## 2 方法

## 2.1 調査地点

調査地点は、図1に示す最大水深233mの湖心に設定された環境基準点2を対象とした。

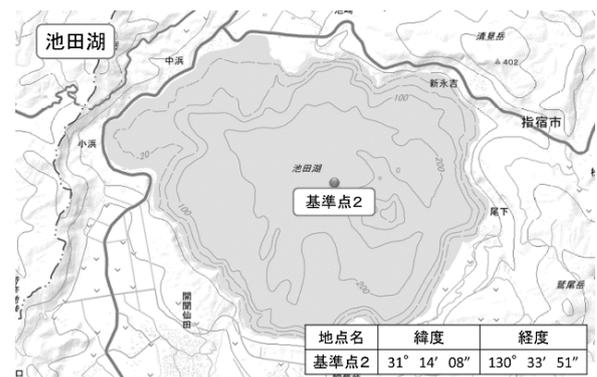


図1 調査地点

## 2.2 調査項目及び調査期間

- (1) 硫化水素 (H<sub>2</sub>S) : 2024年8月～2025年2月の偶数月
- (2) 溶存酸素量 (DO), 栄養塩類 (硝酸態窒素 (NO<sub>3</sub>-N), 亜硝酸態窒素 (NO<sub>2</sub>-N), アンモニア態窒素 (NH<sub>4</sub>-N), リン酸態りん (PO<sub>4</sub>-P), 化学的酸素消費量 (COD), 全有機体炭素 (TOC) : 2017年2月～2025年2月の偶数月
- (3) 全鉄 (T-Fe), 全マンガン (T-Mn) : 2020年8月～2025年2月の偶数月

## 2.3 試料採取

H<sub>2</sub>S分析試料の採水層は、水深0.5m(表層), 15m, 30m, 100m, 150m, 200m, 210m(調査月により採水層は異なる)とした。

1 鹿兒島地域振興局保健福祉環境部

〒899-2501 日置市伊集院町下谷口1960-1

表層はアルミニウムバケツで、15m以深はバンドーン採水器を使用し採水した。

採水後、直ちに保冷し、H<sub>2</sub>Sは採水当日に、H<sub>2</sub>S以外の調査項目は冷蔵保存し、翌日以降に分析を行った。

## 2. 4 測定方法

### 2. 4. 1 硫化水素 (H<sub>2</sub>S)

昭和47年環境庁告示第9号別表第2の第3 (平成6年環境庁告示第39号) に準拠するGC/HS法により分析した。

#### (1) 分析条件

分析条件を表1に示す。

表1 GC分析条件

項目	諸元
G C 装置	島津製作所, GC-2014
検出器	炎光光度検出器 (FPD)
カラム	ガラス製, 内径3mm×長さ2m
充填剤	25% β, β'-ODPN
注入口温度	130°C
カラム温度	70°C恒温
キャリアガス	超高純度窒素, 流速50mL/min

#### (2) 校正用ガス調製

純度99.99%のH<sub>2</sub>S標準ガス1mLをガスシリンジに採取し、1L校正用ガス瓶に注入し、1000 ppm校正用ガスを調製した。これを2mL分取し、別の1Lガス瓶に注入後、1000 ppmメチルメルカプタン標準ガスを2mL注入し、2ppmの2物質校正用ガスを調製した。なお、希釈は超高純度窒素ガスで行った。

#### (3) 試料調製

湖水50mLを100mLバイアルに分取し、あらかじめpH調整 (pH3~4) に必要な0.1mol/L塩酸の量を求めておき、バイアルに所定の量の塩酸を入れ、セプタムを乗せアルミキャップで固定した。閉栓後、バイアルを手で30秒間振とうし、30°Cの恒温水槽で30分間静置した後、気相を分析に供した。分析後は、バイアル中に残っている溶液のpHが3~4の範囲内にあることを確認した。

#### (4) ガスクロマトグラフ分析

GCの試料注入口に、校正用ガスをガスタイトシリンジで注入し4点の検量線を作成した。試料はバイアル中の気相を0.05~1.0mLを採取・注入し、分析を行った。

#### (5) 水中濃度の算出

GCのクロマトグラムのピーク高さからバイアルの気相中のガス濃度 (ppm) を算出し、水中濃度 (mg/L) に換算した。

### 2. 4. 2 その他の調査項目

JIS K0102又はJIS K0170に準拠した方法で行った。

## 3 結果及び考察

### 3. 1 硫化水素 (H<sub>2</sub>S)

湖水中のH<sub>2</sub>S分析結果を表2に示す。

表2 湖水中のH<sub>2</sub>S分析結果

単位: mg/L

調査月 採水層	2024. 8	2024. 10	2024. 12	2025. 2
0.5 m	ND	—	—	—
15 m	ND	—	—	—
30 m	ND	—	—	—
100 m	ND	ND	ND	ND
150 m			0.08 (14)	0.07 (14)
200 m	0.27 (43)	0.45 (71)	0.25 (46)	0.28 (52)
210 m			0.27 (50)	0.33 (61)

※ 表中、() 内は、バイアルの気相中のガス濃度 (単位: ppm) 斜線は、採水せず。—は、現地で臭気を確認できなかったため除外。

2024年8月は初の試みであったため、0.5, 15, 30, 100, 200m層を対象とした。200m層で0.27mg/L (気相中濃度43ppm) が検出され、ほかの採水層では非検出 (ND) であった。

クロマトグラムの分離、再現性もよく、この方法の有効性を確認できた。H<sub>2</sub>Sのピークの保持時間は、H<sub>2</sub>Sが検出された200m層と校正用ガスとでほぼ一致が見られたが、物質の同定として、200m層の湖水を超純水で5倍希釈したものを用意し、前述の試料調製後、気相をシリンジで0.2mL採取し、更に2ppm校正用ガス瓶から0.5mL採取し、シリンジ内でガスを混合させ分析し、保持時間、ピークの重なりを確認した。また、分析の再現性確認のため、200m層の湖水をバイアル瓶3本に分取し分析を実施 (n=3) したところ、標準偏差は0.01と良好であった。

8月の測定結果を踏まえ、同年10月からは100mより浅い層で臭気を確認できなかった試料は除外し、100m以深に着目して分析を行った。10月のH<sub>2</sub>S濃度は、100m層がND, 200m層は0.45mg/Lであり、8月に比べ200m層の濃度は上昇した。

4回の調査において、200m層のH<sub>2</sub>S濃度は、10月に0.45mg/Lと最も高く、他の月は0.25～0.28mg/Lと比較的近い値を示した。一方、他自治体の分析事例<sup>6)</sup>では湖水中の硫化物の濃度分布が不均一であったことから、池田湖においても200m層のH<sub>2</sub>S濃度が均一ではない可能性が示唆された。

水深別では、12、2月の分析においてH<sub>2</sub>S濃度は210m層が最も高く、200m、150mと浅くなるにつれ濃度は減少したことから、H<sub>2</sub>Sの供給源は湖底からの溶出が考えられた。

### 3. 2 溶存酸素量 (DO) の供給・減少

DOの主な採水層の経月変化を図2に示す。なお、DOの定量下限値は0.5mg/Lであり、図中では定量下限値以下の測定値は0.5mg/Lと表現している。

2017年12月～2018年2月にかけて、100m以深のDOが大幅に増加し、30mより浅い層とおおむね同程度の値になったことから、全層循環が発生したと考えられた<sup>1), 7)</sup>。

特に200m層のDOは、2017年12月の<0.5mg/Lから全層循環により溶存酸素が底層まで供給され、2018年2月には6.0mg/Lまで上昇した。以降は部分循環にとどまり、2021年2月からは1.0mg/Lを下回る貧酸素状態が継続している。

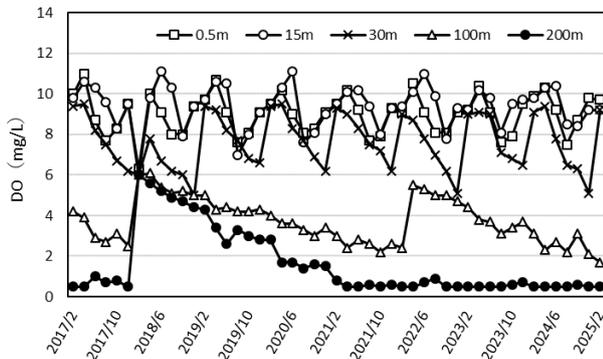


図2 DOの経月変化

### 3. 3 貧酸素化に伴う水質変化

栄養塩類、金属元素等とDOの経月変化を図3～6に示す。なお、栄養塩類の定量下限値は無機態窒素 (NO<sub>3</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, NH<sub>4</sub>-N) が0.002mg/L, PO<sub>4</sub>-Pが0.003mg/Lであり、金属元素の定量下限値はT-Fe、T-Mnともに0.001mg/Lである。図中では定量下限値以下の測定値はそれぞれ定量下限値と同値として表現している。

底層 (200m層) では貧酸素化に伴う水質変化が見られた。

NO<sub>3</sub>-Nは2021年4月以降、減少傾向が見られ、2023年2

月から0.01mg/Lを下回っており、NH<sub>4</sub>-Nは2021年12月以降、増加傾向が見られた。底層の嫌気状態の進行に伴い、脱窒によるNO<sub>3</sub>-Nの減少や湖底からのNH<sub>4</sub>-Nの溶出が考えられた<sup>3)</sup>。

PO<sub>4</sub>-Pは、2022年12月までは0.003mg/L以下で推移していたが、2023年4月から著しい増加傾向が見られた。また、貧酸素状態と2023年4月のPO<sub>4</sub>-Pの濃度上昇との時期に差が見られたが、一方で、PO<sub>4</sub>-Pの濃度上昇は、後述するT-Feの濃度上昇と同時期であった。一般にFeとりんは共沈しており、これが嫌気状態では溶出することが知られている<sup>3)</sup>。本報告における調査期間でも貧酸素化に伴いこの反応が起こったことが考えられた。

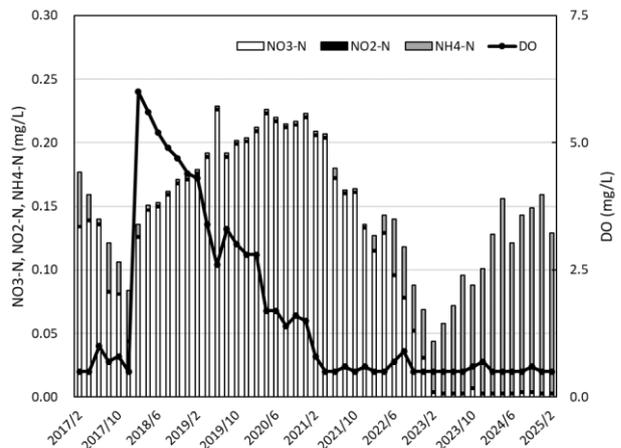


図3 無機態窒素とDOの推移 (200m層)

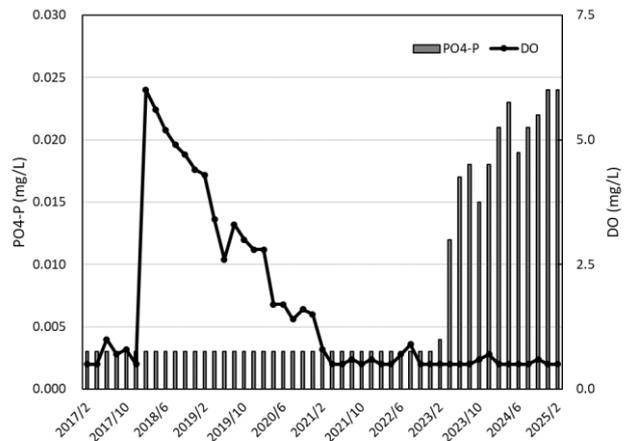


図4 リン酸態りんとDOの推移 (200m層)

T-Fe及びT-MnはいずれもDOの減少に伴い濃度上昇が見られ、湖底からの溶出が影響したものと考えられた。T-Feは2023年4月に0.20mg/Lとそれまでの結果を大きく上回り、その後も増加傾向にある。一方、T-MnはDOの減少と同時に濃度上昇していたが、2022年6月以降は、おおむね0.10mg/L前後で推移している。また、2021年4月～

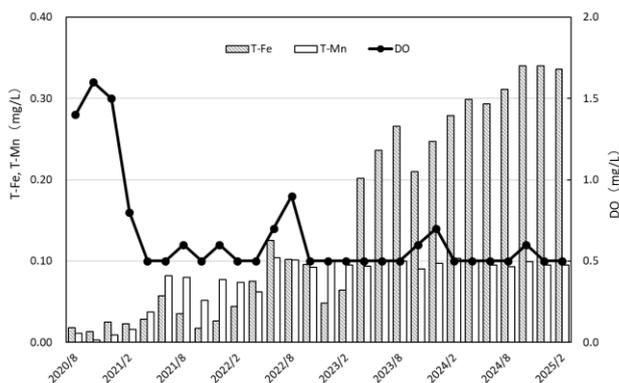


図5 金属元素とDOの推移 (200m層)

2022年2月のT-MnはT-Feよりも濃度が高くなっており、嫌気状態の初期段階では、FeよりもMnが溶出しやすいこと<sup>8)</sup>が確認された。

有機物汚濁に係る指標であるCOD、TOCは、2021年4月以降、CODの上昇傾向が見られたが、TOCには大きな変動がなく、両指標に違いが見られた。

この理由として、CODの分析において過マンガン酸カリウムが有機物以外の物質によって消費されていることが示唆され、その原因としてNH<sub>4</sub>-N、Fe、Mn、硫化物による還元が考えられた。

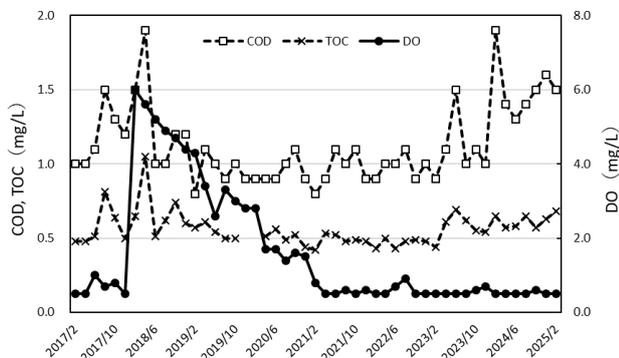


図6 有機物汚濁に係る指標とDOの推移 (200m層)

#### 4 まとめ

本県では初となる池田湖の湖水中のH<sub>2</sub>S濃度の把握と貧酸素化に伴う底層の物質の動態が明らかになり、次の結果が得られた。

1) H<sub>2</sub>Sは、150m以深で検出され、200m層では0.25～0.45mg/LのH<sub>2</sub>Sの存在が明らかになった。また、200m層では濃度に変動があったことから、湖水中のH<sub>2</sub>S濃度は不均一であることが窺えた。また、水深別では、210m層、200m層、150m層と浅くなるに従ってH<sub>2</sub>S濃度は減少したことから、供給源として湖底からの溶出が考えられた。

2) 池田湖底層では、冬季の全層循環が約7年起こらないことによる長期間の貧酸素状態が継続し、NO<sub>3</sub>-Nの減少やNH<sub>4</sub>-Nの増加、湖底からのPO<sub>4</sub>-P、Fe、Mnの溶出、H<sub>2</sub>Sの発生が見られ、水質が悪化していることが窺えた。

3) 200m層の貧酸素状態の継続により、2021年4月以降、CODとTOCの変動に違いが見られ、CODの分析における過マンガン酸カリウムが有機物以外の物質で消費されていることが示唆され、その原因としてNH<sub>4</sub>-N、Fe、Mn、硫化物による還元が考えられた。

#### 参考文献

- 1) 鹿児島県；池田湖水質環境管理計画，令和3年3月
- 2) 国土地理院；令和7年全国都道府県市区町村別面積調（4月1日時点）  
<http://www.gsi.go.jp/KOKUJYOH0/MENCHO/backnumber/GSI-menseki20250401.pdf>（2025/7/10アクセス）
- 3) 尾辻裕一，坂元克行，他；池田湖における全層循環について，鹿児島県環境保健センター所報，13，41～49（2012）
- 4) 山田正人，永田実土，他；池田湖の全層循環時の気象状況，鹿児島県環境保健センター所報，23，69～74（2022）
- 5) 笠作欣一；排水（工場等）から発生する悪臭について，第21回九州衛生公害技術協議会，24～25（1995）
- 6) 田中敏明，木戸和男，他；サロマ湖における貧酸素水塊の消長と底層水中の化学種について，北海道環境科学研究センター所報，36，28～34（2010）
- 7) 牛垣里奈，宮元誠，他；池田湖の水質変動及び全層循環の発生要件について，鹿児島県環境保健センター所報，19，40～46（2018）
- 8) 青山勲；水圏環境中における鉄・マンガンの挙動，土壌の物理性，67，11～18（1993）